

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-227816

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月16日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 1 G 23/00

識別記号

庁内整理番号

C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-15292

(22)出願日 平成 5 年(1993) 2 月 2 日

(71)出願人 000210698

秩父セメント株式会社

東京都千代田区丸の内 1 丁目 4 番 6 号 日
本工業倶楽部内

(72)発明者 エム。ジー。エム。ユー。イスマイル

埼玉県熊谷市大字三ヶ尻5310番地 秩父セ
メント株式会社ファインセラミックス本部
内

(72)発明者 二上 俊郎

埼玉県熊谷市大字三ヶ尻5310番地 秩父セ
メント株式会社ファインセラミックス本部
内

(74)代理人 弁理士 宇高 克己

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ペロブスカイト型前駆体粉末及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 低温焼成が可能なペロブスカイト型前駆体粉末を提供することである。

【構成】 バリウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、鉛塩、及びこれらの複合塩の群の中から選ばれる一つ以上のものが酸化チタン粉末の表面に介在してなるペロブスカイト型前駆体粉末。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バリウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、鉛塩、及びこれらの複合塩の群の中から選ばれる一つ以上のものが酸化チタン粉末の表面に介在してなることを特徴とするペロブスカイト型前駆体粉末。

【請求項2】 酸化チタン粉末は、その粒径が40nm以下のものであることを特徴とする請求項1記載のペロブスカイト型前駆体粉末。

【請求項3】 バリウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、鉛塩、及びこれらの複合塩の群の中から選ばれる一つ以上の塩と酸化チタン粉末とを溶液中に介在させ、その後脱液処理し、バリウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、鉛塩、及びこれらの複合塩の群の中から選ばれる一つ以上のものが酸化チタン粉末の表面に介在してなるペロブスカイト型前駆体粉末を製造することを特徴とするペロブスカイト型前駆体粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば誘電体セラミックス、圧電体セラミックス、焦電体セラミックス、抵抗体セラミックス、半導体セラミックスといったエレクトロニクス分野において利用されるペロブスカイト型前駆体粉末に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ペロブスカイト型の酸化物、例えばチタン酸バリウムは、炭酸バリウムの粉末と二酸化チタンの粉末とを混合し、高温で焼成することにより固相反応を行わせ、この後粉碎といった工程を経ることにより製造されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前記の製造方法にあっては、固相反応に1100℃程度の温度を要していることから、それだけコストが掛かる。又、高温で焼成する為、酸化物が複合タイプのような場合には、組成にバラツキが起きやすく、すなわち各物質の蒸発度が異なることから設計通りの組成のものが得られ難いといった問題も有る。

【0004】更に、高温での反応である為、粒成長が起き易いといった問題も有る。従って、本発明の目的は、低温焼成が可能なペロブスカイト型前駆体粉末を提供することである。

【0005】

【課題を解決する為の手段】前記本発明の目的は、バリウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、鉛塩、及びこれらの複合塩の群の中から選ばれる一つ以上のものが酸化チタン粉末の表面に介在してなることを特徴とするペロブスカイト型前駆体粉末によって達成される。

【0006】又、バリウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、鉛塩、及びこれらの複合塩の群の中から選ばれる一つ以上の塩と酸化チタン粉末とを溶液中に介在さ

せ、その後脱液処理し、バリウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、鉛塩、及びこれらの複合塩の群の中から選ばれる一つ以上のものが酸化チタン粉末の表面に介在してなるペロブスカイト型前駆体粉末を製造することを特徴とするペロブスカイト型前駆体粉末の製造方法によって達成される。

【0007】そして、この本発明になるペロブスカイト型前駆体粉末からは、例えば600℃といった低温での焼成によりペロブスカイト型酸化物を得ることが出来、コストの低廉化が可能となる。又、焼成コストの低廉化のみではなく、電子部品材料、例えば積層コンデンサー材料に使用する場合、内部電極として用いる銀-パラジウム合金のパラジウム量を低減あるいは全く使用しなくすることも出来、このような観点からもコストの低減が効果的に図れる。

【0008】尚、本発明で用いられる酸化チタン粉末は、その粒径が40nm以下のものであることが好ましい。すなわち、酸化チタン粉末の粒径が40nmを越えて大きくなり過ぎると、焼成温度が高くなる傾向があり、又、単一相とする為に反応時間（焼成時間）が長くなる傾向があったからである。又、バリウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、鉛塩、及びこれらの複合塩の群の中から選ばれる一つ以上のものが酸化チタン粉末の表面に介在しておれば良く、これは物理的な吸着といった形態が一般的であるが、これに限られるものではない。又、コーティングといった手段によっても良い。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用される酸化チタンは、TiO、TiO₂などの酸化チタンが用いられる。そして、粒径が40nm以下のものであれば、球状、粒状、針状といった形状の如何を問わないが、好ましくは球状ないしは粒状のものである。又、どのような製造方法で得たものでも良い。

【0010】バリウム塩としては、例えば水酸化バリウム、酢酸バリウム、蟻酸バリウム、塩化バリウム、硝酸バリウム等を用いることが出来、又、カルシウム塩としては、例えば酢酸カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等を用いることが出来、又、ストロンチウム塩としては、例えば酢酸ストロンチウム、塩化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム等を用いることが出来、又、鉛塩としては、例えば酢酸鉛、塩化鉛、硝酸鉛などを用いることが出来る。

【0011】これらの塩は水溶性のものであることから、粉末の大きさや形状には格別な条件はない。そして、上記したような塩が所定の濃度で溶解された溶液中に酸化チタン粉末を添加し、十分に攪拌・混合させた後、乾燥させて水分を除去することによって、表面にバリウム塩などがほぼ均一に付着した酸化チタン粉末が得られる。尚、酸化チタンを添加した水溶液中にバリウム塩などを添加し、十分に攪拌・混合させた後、乾燥させて水分を除去することによっても、表面にバリウム塩な

どがほぼ均一に付着した酸化チタン粉末が得られる。

【0012】尚、この際、溶液のpHを1~5、望ましくは2~4程度に調整しておくことが好ましい。すなわち、pHを前記の範囲内のものに調整しておく、酸化チタン粉末の分散性が向上し、又、表面にバリウム塩などがほぼ均一に付着し易くなるからである。次に、上記のようにして得られた水溶液を乾燥させる訳であるが、この乾燥は噴霧乾燥によって行われることが好ましい。すなわち、加熱された雰囲気下にノズルから水溶液を噴霧することによって、脱水（乾燥）処理がなされる。この噴霧乾燥に際しては、粒子が凝集しないように注意することが好ましい。尚、凝集は噴霧下の温度によって大きく影響を受けることから、例えば150~250℃の温度に加熱された雰囲気下に噴霧することが好ましい。特に、火炎の存在下において噴霧するようにすると、粒子同士の融着が起きないので好ましい。そして、このようにして噴霧乾燥が行われると、凝集がなく、40nm以下の大きさの球状粉末が得られる。

【0013】噴霧乾燥によって得られた表面にバリウム塩などがほぼ均一に付着した酸化チタン粉末を所望の形状のものに成形し、これを酸化性雰囲気下で焼成することによって所望の電子部品が得られる。この焼成は約600℃の温度で可能であり、600~1050℃の温度で行われる。勿論、これに限られるものではない。但し、あまり高くなり過ぎると、組成が設計値から外れたり、粒成長が起きることもあるから、好ましいものではない。

【0014】以下、具体的実施例を挙げて本発明を説明する。

【0015】

【実施例】

【実施例1】0.5Mの硝酸バリウム水溶液2000mlに平均粒径が20nmの二酸化チタン粉末79.87gを添加し、十分に混合・分散し、そして攪拌しながら硝酸を加えてpHを約3に調整した。

【0016】pH調整後に、この溶液を2時間かけて還流し、二酸化チタン粉末の周囲にバリウム塩を均一に分散させ、その後噴霧乾燥の手段により乾燥させ、バリウム塩が二酸化チタン粉末の表面にコーティング（付着）されてなる粉末（本発明になるペロブスカイト型チタン酸バリウム前駆体粉末）222gを得た。このようにして得られた粉末について600℃で1時間かけて酸化性雰囲気下で焼成した。

【0017】この焼成物について、X線回折アナライザ*

*一により調べたところ、これはBaTiO₃。単一相になっていることが判った。すなわち、600℃といった低温焼成によってチタン酸バリウムが得られたのである。

【実施例2】1.0Mの硝酸鉛水溶液1000mlに平均粒径が20nmの二酸化チタン粉末79.87gを添加し、十分に混合・分散し、そして攪拌しながら硝酸を加えてpHを約3に調整した。

【0018】pH調整後に、この溶液を2時間かけて還流し、二酸化チタン粉末の周囲に鉛塩を均一に分散させ、その後噴霧乾燥の手段により乾燥させ、鉛塩が二酸化チタン粉末の表面にコーティング（付着）されてなる粉末（本発明になるペロブスカイト型チタン酸鉛前駆体粉末）281gを得た。このようにして得られた粉末について600℃で1時間かけて酸化性雰囲気下で焼成した。

【0019】この焼成物について、X線回折アナライザにより調べたところ、これはPbTiO₃。単一相になっていることが判った。すなわち、600℃といった低温焼成によってチタン酸鉛が得られたのである。

【実施例3】0.4Mの硝酸バリウム水溶液1000mlに0.4Mの硝酸ストロンチウム水溶液500mlと0.8Mの硝酸カルシウム水溶液500mlとを添加した混合水溶液2000mlに、平均粒径が20nmの二酸化チタン粉末79.87gを添加し、十分に混合・分散し、そして攪拌しながら硝酸を加えてpHを約3に調整した。

【0020】pH調整後に、この溶液を2時間かけて還流し、二酸化チタン粉末の周囲にバリウム塩、ストロンチウム塩、及びカルシウム塩の複合塩を均一に分散させ、その後噴霧乾燥の手段により乾燥させ、複合塩が二酸化チタン粉末の表面にコーティング（付着）されてなる粉末（本発明になるペロブスカイト型チタン酸カルシウム・ストロンチウム・バリウム前駆体粉末）209gを得た。

【0021】このようにして得られた粉末について600℃で1時間かけて酸化性雰囲気下で焼成した。この焼成物について、X線回折アナライザにより調べたところ、これはBa_{0.4} Sr_{0.4} Ca_{0.4} TiO₃。単一相になっていることが判った。すなわち、600℃といった低温焼成によってチタン酸カルシウム・ストロンチウム・バリウムが得られたのである。

【0022】

【効果】本発明によれば、設計通りの組成のペロブスカイト型酸化物が低廉なコストで得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 西本 洋一

埼玉県熊谷市大字三ヶ尻5310番地 秩父セ
メント株式会社ファインセラミックス本部
内